

<報文>溶融鉄-クロム，鉄-バナジウム系合金の酸素の活量について

著者	大森 康男，三本木 貢治
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	23
号	2
ページ	129-136
発行年	1968-03-20
URL	http://hdl.handle.net/10097/32537

溶融鉄—クロム，鉄—バナジウム系合金の 酸素の活量について

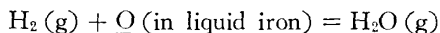
大 森 康 男* 三 本 木 貢 治*

Study on the Activity of Oxygen in Liquid Iron-Chromium and Iron-Vanadium Alloys. By Yasuo OMORI and Koji SANBONGI

The equilibrium of gaseous H_2 - H_2O mixture with liquid iron, iron-chromium alloys or iron-vanadium alloys contained in alumina crucibles was studied.

The results obtained are summarized as follows:

- 1) The equilibrium constant for the reaction



is given by

$$\log K (p_{H_2O}/p_{H_2} \cdot a) = 7,710/T - 3.580,$$

and oxygen in liquid iron obeys Henry's law under the present experimental conditions that are taken in the temperature range from 1,550 to 1,650°C and at p_{H_2O}/p_{H_2} below 0.357.

- 2) The effect of chromium on the activity coefficient of oxygen in liquid iron diminishes with the increase in chromium content. The interaction parameters of the chromium and oxygen at 1,610°C were obtained as follows:

$$e_O^{(Cr)} = -0.050 \quad (Cr < 6\%),$$

$$e_{Cr}^{(O)} = -0.171.$$

- 3) The interaction parameters of vanadium and oxygen at 1,610°C were obtained as follows:

$$e_O^{(V)} = -0.140 \quad (V < 2.5\%),$$

$$e_V^{(O)} = -0.455$$

(Received Nov. 22, 1967)

1. 緒 言

クロム，バナジウムを含む鉄合金は不銹鋼，耐熱鋼，その他広く特殊鋼材料の添加元素として使用されており，その精錬および脱酸過程におけるこれら元素と酸素の挙動については多くの興味をもたれている。

溶融鉄—クロム合金中の酸素の活量については Chen & Chipman¹⁾，坂尾，佐野²⁾はじめ従来の研究結果^{3),4)}は概ね一致した値を報告しているが，溶融鉄—バナジウム合金の酸素の活量については Chipman & Dastur⁵⁾，成田⁶⁾および Karasev ら⁷⁾二三の報告があるに過ぎず，それらの

選鉱製錬研究所報告 第485号

* 東北大学選鉱製錬研究所 日本鉄鋼協会第64回講演大会にて講演(1962年10月)

1) H. M. Chen, & J. Chipman: Trans. Am. Soc. Met., **38** (1947), 70.

2) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 金属学会誌, **26** (1962), 236.

3) B. V. Linchevskii, & A. M. Samarin: Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Tekh. Nauk, (1953), No. 5, 691.

4) E. T. Turkdogan: J. Iron Steel Inst., **178** (1954), 278.

5) J. Chipman, & M. N. Dastur: Trans. AIME, **191** (1951), 111.

6) 成田貴一: 日化, **79** (1958), 866.

7) R. A. Karasev, A. Yu. Polyakov, & A. M. Samarin: Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Tekh. Nauk, (1952), No. 9, 1360.

結果および解析方法には多少疑問の点なしとしない状態である。

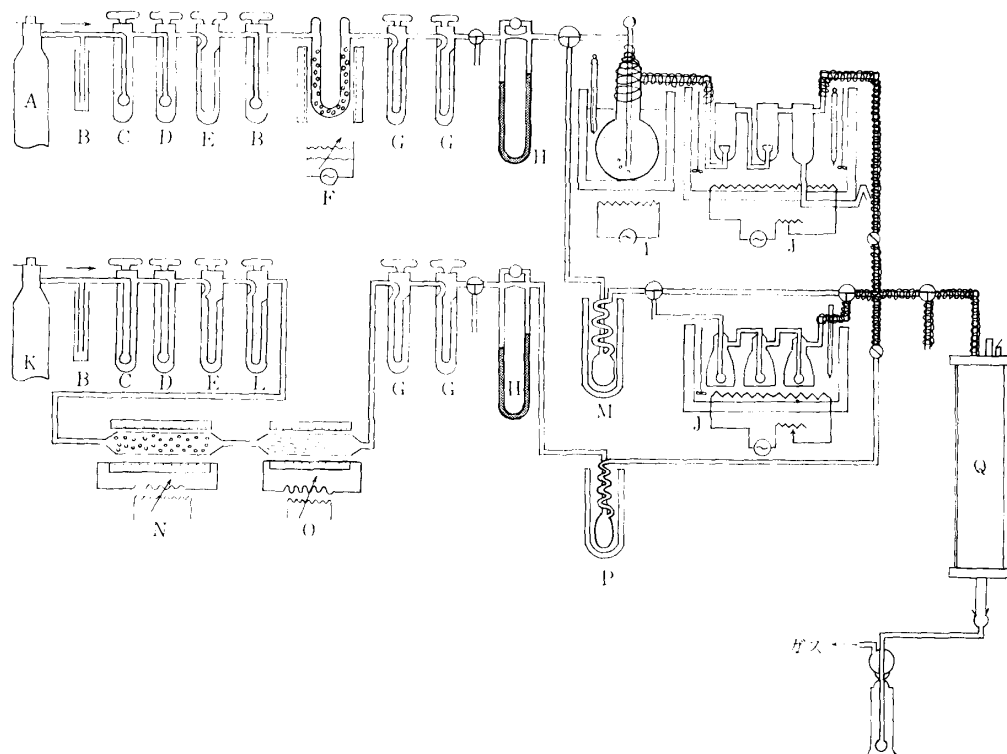
著者らはアルミニウム, チタン, ジルコン等溶鉄の酸素と親和力の強い脱酸素元素を含む複合脱酸素剤による被脱酸素限度と脱酸素生成物の形態を明らかにする目的で, まずスピネル型酸化物を生成するクロム, バナジウムと酸素との溶鉄中における相互作用およびこれら元素の酸化反応の熱力学数値を決定することとし, 熔融純鉄と水素, 水蒸気混合ガス間の平衡測定を行い, 引き続きクロム, バナジウムを添加した系について同様の測定を行い, 酸素の活量におよぼすこれら元素の影響について測定を行った。

2. 実験装置および実験方法

1) 実験装置

装置の概略図を第1図および第2図に示す。

i) ガス洗浄系：水素は市販ガスシリンダーを用い, これを H_2SO_4 , アルカリピロガロール, KOH , P_2O_5 および白金触媒炉を通して脱水および脱酸素を行った。また熱分離効果防止, 健全試料採取のため用いたアルゴンは市販ガスシリンダーを用い, H_2SO_4 , アルカリピロガロール,



第1図 ガス洗浄系および調整系

A : 水素ボンベ B : ブリーダー C : H_2SO_4 D : ピロガロール E : KOH
 F : 白金アスベスト (450°C) G : P_2O_5 H : 流量計 I : 副飽和器 J : 飽和器
 L : CaCl_2 M : 液体空気トラップ N : チタン炉 (850°C) O : マグネシウム炉
 (600°C) P : ドライアイス-アルコールトラップ Q : 反応管

KOH , CaCl_2 , P_2O_5 , 850°C に加熱したスポンジチタンおよび 600°C に加熱したマグネシウム片を通して脱水, 脱酸素および脱窒素を行った。

ii) 混合ガス調整系：種々な水蒸気分圧をうるため二つの水蒸気飽和系列を設け, 所要の水蒸気分圧に応じて純水または LiCl 飽和水溶液の飽和器を用い, 両系列とも水素を通し純水系では副飽和器で過剰の水蒸気圧を与え, 後続の恒温槽中の飽和器で正確な所定水蒸気圧をうるよ

うにし、 LiCl 飽和水溶液の飽和系では副飽和器を持たない、恒温槽の温度の制御精度は $\pm 0.03^\circ\text{C}$ 以内である。なお、飽和器より反応管に至る間の水蒸気の凝縮を防止するため、ガラス配管に Ni 線を巻きその外部を石綿で覆い、つねに 80°C 以上の温度に保持した。

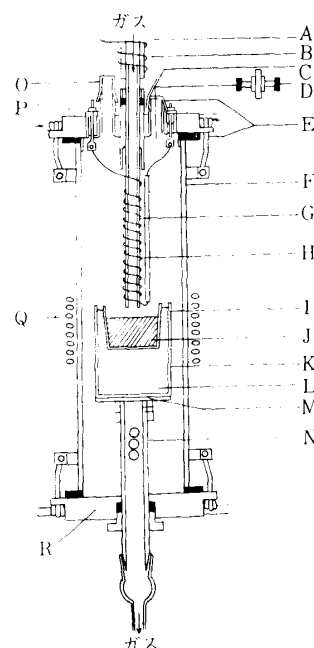
水素に対する水蒸気の飽和度は純水の場合、恒温槽温度 55°C 以下では物理常数表⁸⁾と一致し、同表数値よりの測定値の偏差は $\pm 0.5\%$ であるが恒温槽温度 55°C 以上では理論値と一致せず検量曲線によって水蒸気圧を決定した。 LiCl 飽和水溶液の場合は測定値の標準偏差は $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.8 \sim 9.3 \text{ mmHg}$ において 0.020 以下であり、Hüttig & Reuscher⁹⁾ および桑名、郡司、的場¹⁰⁾の結果とよい一致を示す。

水蒸気圧検定法は H_2SO_4 および P_2O_5 吸収法で行ったが検量線および理論値よりの偏倚の原因等については、前報¹¹⁾に詳述したので省略する。

iii) 反応系：反応系は第2図に示すごとくであり、反応管は内径 57 mm 、長さ 700 mm の不透明石英管で、上部キャップには覗き窓、ガス導入管挿入孔、試料採取窓を有する。ガス導入管は内径 6 mm のアルミナ管で、混合ガス予熱のため Mo 線を巻き、溶鉄面上 $2 \sim 5 \text{ mm}$ に保持しうよう上下に移動させることが可能で、予熱温度は約 $1,350^\circ\text{C}$ として熱分離効果の防止をはかった。

溶解坩堝は内径 37 mm 、高さ 40 mm の市販アルミナ坩堝で溶融純鉄、鉄—クロム合金の場合 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 96\%$ の純度のもの（商品名 SSA-H）、溶融鉄—バナジウム合金の場合 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$ の純度のもの（商品名 SSA-S）を使用し、外側は内径 45 mm のアルミナ坩堝で保護し、その間隙にアルミナ粉末を充填して保温した。使用したアルミナ坩堝中の不純物の影響については前報において触れたので省略する。

iv) 測温：測温には光高温計を使用し、電解鉄、電解ニッケル、純コバルトを水素気流中で溶解し、アルゴンに切り換えて、それらの凝固点を $1,535^\circ$ 、 $1,453^\circ$ 、 $1,490^\circ\text{C}$ として光高温計の読み温度を求め、まず佐野、坂尾¹²⁾がこれら金属について測定した有効放射率を用いて真温と読み温度の関係を求めたが、これと併行して標準 $\text{Pt-Pt}\cdot\text{Rh}(\text{Rh}13\%)$ 熱電対による光高温計の補正を溶融純鉄について行ったところ、佐野、坂尾の有効放射率を用いて求めた値より $1,550^\circ$ 、 $1,600^\circ$ 、 $1,650^\circ\text{C}$ でそれぞれ 1° 、 4° 、 9°C 高い。著者らは繰返し温度補正を行って、本実験では熱電対による補正曲線を使用することとした。溶融鉄—クロムおよび鉄—バナジウム合金については $\text{Cr} < 12\%$ 、 $\text{V} < 3.5\%$ において、純鉄の有効放射率と一致すると見做し得たため、純鉄



第2図 反応管

- A ガス導入管
- B 予熱ヒーター
- C 反射鏡
- D 光高温計
- E パッキング
- F 石英反応管
- G ガス予熱管
- H Mo ヒーター
- I アルミナるつぼ
- J 溶鉄
- K アルミナるつぼ
- L アルミナ粉末
- M ステンレス支持台
- N ステンレスガス排出管
- O サンプル孔
- P 上部キャップ
- Q 高周波コイル
- R 下部キャップ

8) 芝亀吉編：物理常数表（1943），123. 岩波書店。

9) F. H. Hüttig. & F. Reuscher : Z. anorg. allgem. Chem. **137** (1927), 155.

10) 桑名 武，郡司好喜，的場幸雄：学振19委—5173（昭和33年12月10日）。

11) 大森康男，鈴木健一郎，荒谷復夫，三本木貢治：選研彙，**23**（1967），115.

12) 佐野幸吉，坂尾 弘：学振19委—5834（昭和35年4月6日）。

の補正曲線より合金の真温を決定した。

2) 実験方法

i) 溶融純鉄：混合ガス調整系を所定の条件にしたのち，反応管内を水素にて置換し，ガス導入管を昇温する．つぎに水素およびアルゴンの混合ガス (H_2 100ml/min, $\text{Ar}/\text{H}_2=5.0$) 中にてアルミナ坩堝に入れたつぎの組成：C 0.003%，Si 0.009%，Mn 0.004%，V 0.001%，S 0.006%，その他の成分の分析値なしの真空溶解純鉄 120～140 g を 35kVA の水銀ギャップ式高周波加熱装置で溶融し，ガス導入管と試料の距離を所定条件に調節したのち，凝固点により光高温計の補正值を確認する．水素を飽和系に切換えて所定温度に 90～120min 保持して平衡に到達せしめた．予備実験において平衡到達時間を知るため酸化還元の両方向より反応を進め，時間の経過とともに試料を採取して酸素含量を求めた結果，本実験の測定範囲温度(1,550°～1,650°C, $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}=0.078\sim0.357$) では 60min で平衡に達することを確認している．試料の採取法は予め採取管内をアルゴンにて置換しておき，採取後水銀中に急冷して酸化を完全に防止し得た．溶解は引続き温度を変えて行ない，混合ガス調整系を同一条件にして 1,550°, 1,600°, 1,650°C の測定は一溶解にて完了せしめた．最終試料採取後，混合ガスを水素に切換え，純鉄の凝固点により光高温計の読みの補正值を再確認する．これは本実験に使用したとき測温の覗き窓がガス導入管と分離している場合不可欠の操作である．

ii) 溶融鉄—クロム，鉄—バナジウム合金：混合ガス調整系を所定の条件にしたのち，反応管を水素にて置換し，アルミナ坩堝に入れた 90～120 g の真空溶解純鉄およびクロムの場合，真空溶解純鉄と電解クロムより予め溶製した Fe—Cr 母合金を高周波加熱装置で溶融し，導入管を昇温したのち，水素とアルゴンの混合ガスに切り換え，その凝固点を測定する．ついで水素を飽和系に切り換えて 1,610°C に 2～4 hr 保持し，まず溶融純鉄—水素，水蒸気平衡系の試料を約 13～17 g 採取する．ついで合金元素（溶融鉄—バナジウム合金の場合 V>99% の金属バナジウム）を添加して混合ガス調整系，保持温度など同一条件のもとにさらに 4～6 hr 保持したのち，試料を採取する．予備実験において平衡到達時間を求めた結果，本実験の測定範囲（溶融鉄—クロム合金の場合 Cr<12%，溶融鉄—バナジウム合金の場合 V<5%， $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}=0.017\sim0.042$ の範囲）では 2hr で十分であることを確認したが，実際の保持時間は 4～6 hr とした．

iii) 分析：採取した急冷試料は何れも表面を研磨したのち，酸素分析は真空溶融法（酸素含量に応じ，学振型，NRC 型の何れかを使用）により行ったが，分析値の相対的偏差は大部分 ±3% 以内であった．

クロム分析は過硫酸アンモン— KMnO_4 法，バナジウム分析は KMnO_4 —硫酸第 1 鉄アンモン法により行い，分析値の相対的偏差はそれぞれ ±0.8%，±0.5% 以内であった．

3. 実験結果および考察

1) $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}$ 反応の平衡

本系の反応および平衡定数はつぎのように表わされる

$$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} \text{ (g)} \cdots \cdots \cdots (1)$$

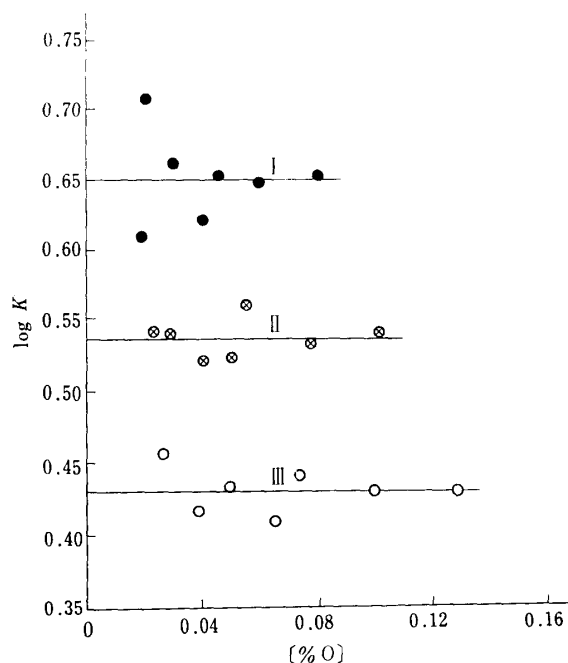
$$K' = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}], K = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}} \cdots \cdots \cdots (2)$$

$$a_{\text{O}} = f_{\text{O}}^{(\text{O})} \cdot f_{\text{O}}^{(\text{H})} \cdot [\% \text{O}] \cdots \cdots \cdots (3)$$

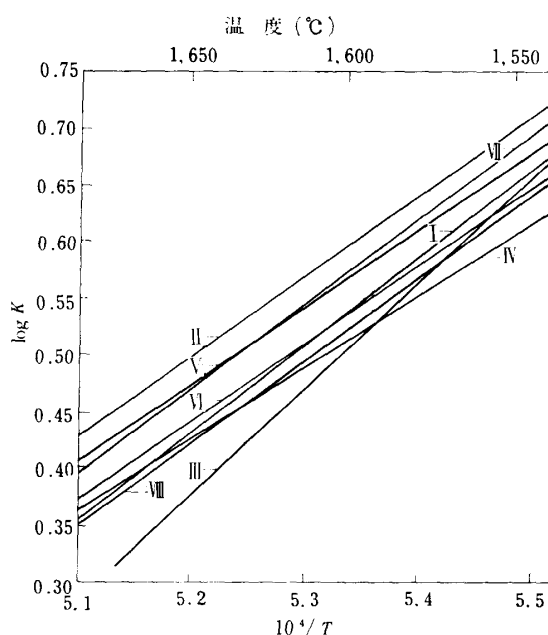
ただし a_{O} は酸素濃度を重量百分率で表わした活量で Fe—O 系の無限希薄溶液を標準状態に取っており， $f_{\text{O}}^{(\text{O})}$ ， $f_{\text{O}}^{(\text{H})}$ はそれぞれ Fe—O 系溶鉄中の酸素の活量係数，Fe—O—H 系溶鉄中の相互作用係数を示す．

測定結果を見かけの平衡定数 $\log K'$ と $[\%O]$ の関係で図示すれば第3図のごとくで 1,550°, 1,600°, 1,650°C のいずれの温度でもほぼ横軸に平行の直線として表わしうる。

溶融鉄中の酸素の活量係数と酸素含量の関係については従来多くの報告があり，著者らはさきにこれらの結果について詳細な比較検討を行っている¹³⁾が，その後の報告も含めての検討は前報¹¹⁾に記述した．本実験結果より $\log f_O^{(O)}$ と $[\%O]$ 間の関係を正確に把握するためにはさらに p_{H_2O}/p_{H_2} の高い範囲で測定を行う必要があるが，クロムおよびバナジウムと酸素の溶鉄中における相互作用を取扱う基礎としては $f_O^{(O)} \cdot f_O^{(H)} \approx 1$ と見做して差支えない。



第3図 $\log K'$ と $[\%O]$ の関係
I 1,550°C II 1,600°C III 1,650°C



第4図 $\log K$ の温度依存性
I 本研究 II Dastur & Chipman
III Averin, Polyakov & Samarin
IV Gokcen V Floridis & Chipman
VI 坂尾, 佐野 VII 郡司, 的場
VIII 万谷, 的場よりの計算値

第3図の各直線の縦軸切片より $\log K$ を求め， $1/T$ との関係を求めると第4図のごとくなり，次式の直線関係が成立する。

$$\log K = 7,710/T - 3.580 \dots \dots \dots (4)$$

第4図には，比較のため，従来本系について行われた諸家の研究結果^{14~19)}も併示したが，本研究結果は学振推奨値である坂尾，佐野⁸⁾および溶鉄—炭素—酸素系の学振推奨値である的場，万谷²⁰⁾の結果と水成ガス反応の数値を組合せて求めた値とよい一致を示す。

13) 三本木貢治，大森康男：学振19委—6080（昭和35年12月2日）。

14) M. N. Dastur, & J. Chipman : Trans. AIME, **185** (1949), 441.

15) V. V. Averin, A. Yu. Polyakov, & A. M. Samarin : Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Tekh. Nauk, (1955), No. 3, 90.

16) N. A. Gokcen : Trans. AIME, **206** (1958), 549.

17) T. P. Floridis, & J. Chipman : Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 549.

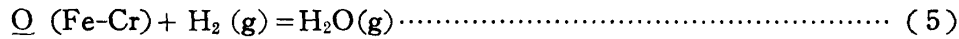
18) 坂尾 弘，佐野幸吉：金属学会誌，**23** (1959)，667，671。

19) 郡司好喜，的場幸雄：金材技報，**3** (1960)，203。

20) 万谷志郎，的場幸雄：鉄と鋼，**48** (1962)，925。

2) 酸素の活量係数におよぼすクロムの影響

溶融鉄-クロム合金中の酸素と水素, 水蒸気混合ガスとの反応および平衡定数はつぎのように表わしうる.



$$K'' = p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}]_{\text{Fe-Cr}}, \quad K = p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}} \dots\dots\dots (6)$$

$$a_{\text{O}} = f_{\text{O}}^{(\text{O})} \cdot f_{\text{O}}^{(\text{H})} \cdot f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} \cdot [\% \text{O}]_{\text{Fe-Cr}} \dots\dots\dots (7)$$

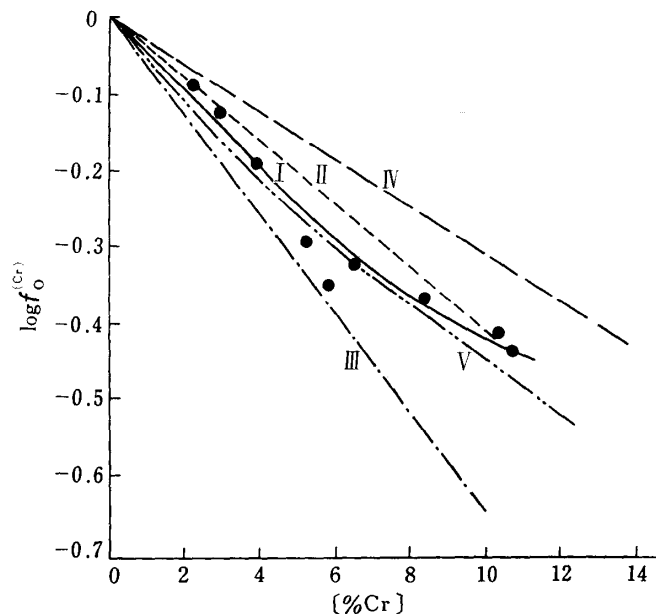
ただし $f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ は Fe-Cr-O 系溶鉄中の相互作用係数を示し, 他は (1) ~ (3) 式の記号表示と同一である.

前述のごとく本実験結果は $f_{\text{O}}^{(\text{H})} \cdot f_{\text{O}}^{(\text{O})} \approx 1$ と見做しうるので (5) ~ (7) 式より

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} = \log K'' - \log K \dots\dots\dots (8)$$

が得られる.

1,610°C において $\text{Cr} < 12\%$ の範囲でもとめた $\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ とクロム濃度の関係を図示すると第5図の実線となる. 同図には比較のため, 従来他の測定者により報告されている結果も示したが, 本実験結果は坂尾, 佐野とよく一致し, $\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ とクロム濃度は直線関係を示さず, クロム濃度



第5図 溶融鉄-クロム合金の酸素の活量係数におよぼすクロムの影響

I 本研究 1610°C, II Chen & Chipman 1595°C,
III Turkdogan 1600°C, IV Linchevskii & Samarin 1625°C,
V 坂尾, 佐野 1600°C

の増加とともにその絶対値が小となる. 直線関係で示し得る範囲 $\text{Cr} < 6.4\%$ において相互作用助係数, $e_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ を求めると -0.050 となる. この値を用いて Schenck, Froberg & Steinmetz²¹⁾ の式より

$$e_{\text{Cr}}^{(\text{O})} = e_{\text{O}}^{(\text{Cr})} \cdot \frac{M_{\text{Cr}}}{M_{\text{O}}} + \frac{1}{230} \cdot \frac{M_{\text{O}} - M_{\text{Cr}}}{M_{\text{O}}} \dots\dots\dots (9)$$

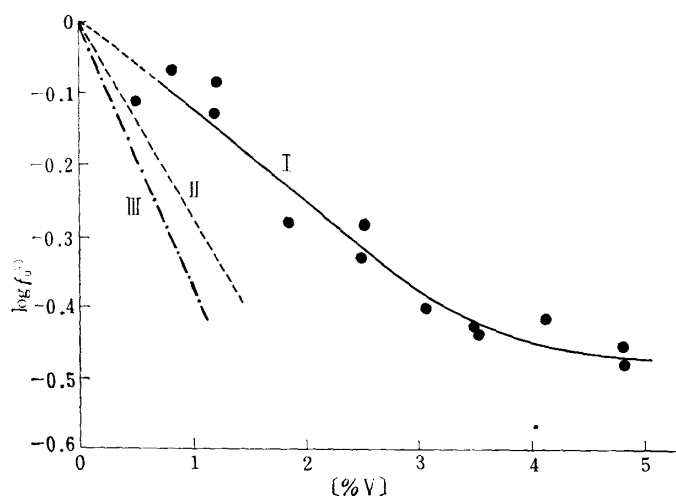
ただし, M_{Cr} , M_{O} はそれぞれクロムおよび酸素の原子量を表わす.
を用いて $e_{\text{Cr}}^{(\text{O})}$ をもとめると -0.171 となる.

21) H. Schenck, M. G. Froberg, & E. Steinmetz: Archiv Eisenhüttenw., 31 (1960), 671.

なお溶鉄中のクロムと酸素の相互作用については，本研究遂行後，坂尾，佐野が自身の前報告より $1,550 \sim 1,650^\circ\text{C}$ の間で $\text{Cr} < 3\%$ の場合温度依存性を無視して差支えないとして $e_{\text{O}}^{(\text{Cr})} = -0.055$ を与え²²⁾，的場，桑名²³⁾は $\text{Cr} < 12\%$ において -0.0370 を，足立ら²⁴⁾は -0.036 を報告している。

3) 酸素の活量におよぼすバナジウムの影響

溶融鉄—クロム系と同様に $1,610^\circ\text{C}$ ， $\text{V} < 5\%$ の範囲で測定した結果より $\log f_{\text{O}}^{(\text{V})}$ とバナジウム濃度の関係を求めると第6図のようになる。同図には比較のため Dastur & Chipman およ



第6図 溶融鉄—バナジウム合金の酸素の活量係数に及ぼすバナジウムの影響

I : 本研究 $1,610^\circ\text{C}$ II : Dastur & Chipman $1,600^\circ\text{C}$
III : 成田 $1,600^\circ\text{C}$

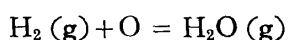
び成田の結果も示したが，本実験結果はそれらに比し，バナジウムによる溶鉄中の酸素の活量係数の低下割合は可成り小さい。 $\log f_{\text{O}}^{(\text{V})}$ とバナジウム濃度が直線関係で示し得る範囲， $\text{V} < 2.5\%$ において $e_{\text{O}}^{(\text{V})}$ を求めると -0.140 となる。これより(9)式の同様に $e_{\text{V}}^{(\text{O})}$ をもとめれば -0.455 となる。

なお，溶鉄中のバナジウムと酸素の相互作用についても，最近，成田，小山²⁵⁾が， $1,600^\circ\text{C}$ において $e_{\text{O}}^{(\text{V})} = -0.150$ を与えている。この値は本実験結果と極めてよい一致を示す。

4. 結 語

溶融鉄，鉄—クロムおよび鉄—バナジウム合金と水素，水蒸気混合ガス間の平衡測定を行い，つぎの諸結果を得た。

1) 溶融鉄と水素，水蒸気混合ガス間の平衡関係を $1,550 \sim 1,650^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定し，平衡定数，標準自由エネルギー変化および酸素の活量係数をつぎのごとく得た。



$$\log K (= p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}}) = 7,710/T - 3.580$$

$$\Delta G^\circ = -35,270 + 16.38T$$

22) 坂尾 弘，佐野幸吉：学振19委-8357（昭和42年2月）。

23) 的場幸雄，桑名 武：鉄と鋼，51（1965），163。

24) 森田善一郎，足立 彰，山本武美，高木政明，上田 満：学振19委-8498（昭和42年5月）。

25) 成田貴一，小山伸二：鉄と鋼，52（1966），788。

$$\log f_0^{(O)} = 0 \quad (1,550 \sim 1,650^\circ \text{C}, p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} < 0.357)$$

- 2) $1,610^\circ \text{C}$ における溶融鉄-クロム合金のクロムと酸素の相互作用を求め, $e_0^{(\text{Cr})} = -0.050$ ($\text{Cr} < 6\%$), $e_{\text{Cr}}^{(O)} = -0.171$ を得た.
- 3) $1,610^\circ \text{C}$ における溶融鉄-バナジウム合金のバナジウムと酸素の相互作用を求め, $e_0^{(\text{V})} = -0.140$ ($\text{V} < 2.5\%$), $e_{\text{V}}^{(O)} = -0.455$ を得た.

本実験遂行に当り, 種々有益な御助言を賜った東北大学選鉱製錬研究所教授 大谷正康先生および実験に協力された 工学士 小泉秀雄君 (現株式会社神戸製鋼所勤務), 佐藤雄孝君に深謝致します.